

Die Chemie des Borsulfols [BHS]₃ und seiner Derivate

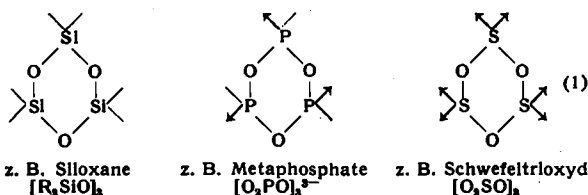
Von Prof. Dr. EGON WIBERG und Dr. WINFRIED STURM

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

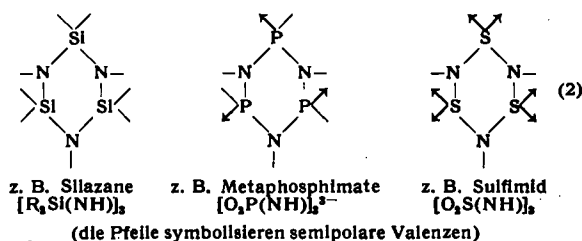
Die bisher schon bekannten Ringsysteme der „Borazole“ [-BX-NR-]₃ und „Boroxole“ [-BX-O-]₃ konnten um eine weitere Körperklasse von Sechsringverbindungen des Typus [-BX-S-]₃ („Borsulfole“) bereichert werden. Beschrieben werden zahlreiche Einzelglieder mit Substituenten X aus der 7., 6., 5. und 4. Hauptgruppe des Periodensystems (X = Cl, Br und J; X = OCH₃, SH und SC₂H₅; X = N(CH₃)₂ und NH(CH₃); X = CH₃, i-C₄H₉, n-C₄H₉ und C₆H₅). Neben den trimolekularen Formen [-BX-S-]₃ kommen auch niedriger- und höherpolymere Formen [-BX-S-]_n vor (n = 2; 4, 5 und höher). Unter diesen sind die hochmolekularen Alkylborsulfide [-BR-S-]_x bemerkenswert, die sich als Vertreter einer Körperklasse von „Thio-boronen“ den bekannten „Siliconen“ [-SiR₂-O-]_x anschließen.

A. Sechsringe in der anorganischen Chemie

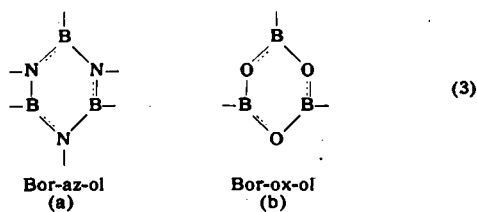
Unter den anorganischen Substanzen beanspruchen die Verbindungen mit Sechsring-Struktur besonderes Interesse. Herausgegriffen seien als Sauerstoff-haltige Vertreter der 4., 5. und 6. Hauptgruppe des Periodensystems die Ringsysteme



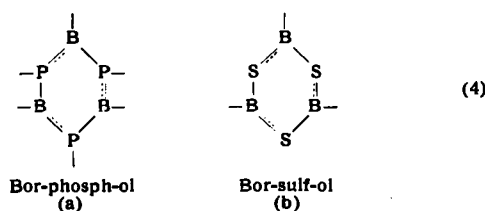
und als Stickstoff-haltige Vertreter der gleichen Gruppen die Ringsysteme



Auch beim Bor sind solche Sauerstoff- und Stickstoff-haltige Heterocyklen bekannt, wie die in ihrer Elektronenkonfiguration dem Benzol vergleichbaren Ringsysteme des Borazols (3a) und Boroxols (3b) zeigen:



Es war hier nun die Frage interessant, ob auch die elementhomologen Ringsysteme eines Borphosphols (4a) und Borsulfols (4b) existenzfähig sind:



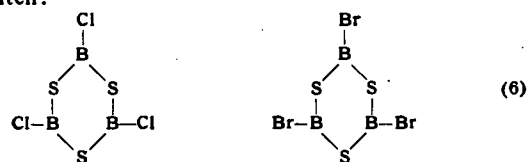
Alle Versuche, analog zu den Borazolen durch Umsetzung von Phosphinen und Borinen Borphosphole zu gewinnen, verliefen bisher ergebnislos. Statt ihrer entstanden hoch-

polymere Produkte gleicher Zusammensetzung, woraus hervorgeht, daß sich im Falle des wenig doppelbindungs-freundlichen Phosphors die (Resonanz-)Doppelbindungen des Rings (4a) aufrichten und damit zu hochmolekularer Vernetzung der Molekeln Veranlassung geben. Größer waren die Aussichten für eine Gewinnung von Borsulfolen, da der Schwefel, wie das Beispiel des monomeren Schwefeldioxyds und Schwefelkohlenstoffs zeigt, der Ausbildung von Doppelbindungen nicht ausweicht.

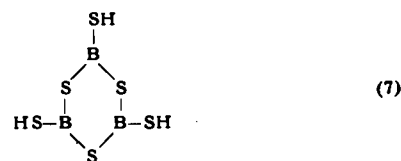
In der Tat werden in der Literatur einige Verbindungen beschrieben, die als Borsulfole gedeutet werden können. So berichteten A. Stock und M. Blix¹⁾ 1901 über „Additionsverbindungen“ der Bruttozusammensetzung



die als ein Trichlor- bzw. Tribrom-borsulfol gedeutet werden konnten:



(hier wie im folgenden wird auf die besondere Kennzeichnung der Resonanzbindungen — vgl. (4b) — verzichtet). Ebenso bestand in Anbetracht der Boroxol-Struktur vieler Metaborate die Möglichkeit, daß eine von A. Stock und O. Poppenberg²⁾ im gleichen Jahre gefundene dimere Metathio-borsäure [B(SH)S]₂ („B₂S₃ · H₂S“) außer in dieser dimeren auch in einer trimeren Form [B(SH)S]₃ als Borsulfol-Derivat



existent war.

Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, daß die Verbindungen B₂S₃ · BCl₃ und B₂S₃ · BBr₃, über deren Molekülgröße bisher nichts bekannt war, in der Tat trimere Halogen-borsulfide [BXS]₃ darstellen³⁾, und daß die Metathio-borsäure außer in der von A. Stock beschriebenen dimeren Form in einer beständigeren trimeren Form [B(SH)S]₃ auftritt. Diese Ergebnisse regten dazu an, die Chemie der Borsulfole [BXS]₃ durch Darstellung und Charakterisierung weiterer Verbindungen auszubauen^{13,14)}. Über die hierbei gewonnenen Erkenntnisse sei im folgenden berichtet.

¹⁾ E. Wiberg und W. Sütterlin hatten schon vor 24 Jahren (1931) die Ansicht geäußert, daß die Stock'schen „Additionsverbindungen“ B₂S₃ · BCl₃ und B₂S₃ · BBr₃ als Halogen-borsulfide BXS aufzufassen seien (vergl. den Abschnitt „Halogen-thio-boroxole“ im Ergänzungsband „Bor“ von „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1954, S. 210).

B. Das Borsulfol und seine Derivate

I. Allgemeine Darstellungsmethoden zur Gewinnung von Borsulfolen [BXS]₃

1. Synthese aus Schwefelwasserstoff und Borinen

a) Verwendung von Borinen des Typus BX₃

Die Synthese von Borsulfolen aus Schwefelwasserstoff und Borinen BX₃ in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel vollzieht sich nach der Gleichung



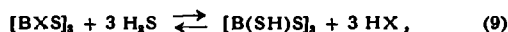
Praktisch erprobt wurden unter den Borinen BX₃ bisher nur die Borhalogenide. Hier zeigten die Untersuchungen am Beispiel des Borchlorids und Borbromids, daß bei Anwendung des theoretischen Molverhältnisses BX₃: H₂S = 1:1 die Umsetzung (8) bei Zimmertemperatur in langsamer Reaktion zu einem Gleichgewicht führt, das weitgehend auf der linken Seite der Reaktionsgleichung liegt, da in Umkehrung von Gl. (8) Trichlor- und Tribromborsulfol leicht durch Halogenwasserstoff wieder rückwärts zu Borhalogenid und H₂S gespalten werden¹⁴⁾.

So wurden bei einem solchen Versuch, bei dem 2,50 g (10,0 mMol) BBr₃ in 100 ml CS₂ 100 h in einem geschlossenen System von 532 ml Inhalt der Einwirkung von 10,0 mMol H₂S ausgesetzt wurden, nach Beendigung der Umsetzung (Gleichgewichtseinstellung nach 90 h) 1,85 g (7,4 mMol) BBr₃, entsprechend 74 % des angewandten Borbromids bei der fraktionierten Destillation des Reaktionsgemisches unverändert wieder zurückerhalten, während 0,27 g (0,73 mMol) [BBrS]₃ im Destillierkölbchen zurückblieben. Es hatte sich somit im Gleichgewichtszustand nur rund 1/4 des eingesetzten Borbromids nach Gl. (8) umgesetzt.

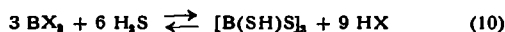
Noch ungünstiger liegt das Gleichgewicht der Reaktion (8) im Falle des Borchlorids. Hier wurden nach 100 h Einwirkung von 15 mMol H₂S auf 1,75 g (15 mMol) BCl₃ in 15 ml CS₂ (geschlossenes System von 788 ml Inhalt) nur 30 mg (0,13 mMol) [BClS]₃ erhalten, entsprechend einem 2 1/3 % Umsatz des Borchlorids.

Bessere Ausbeuten an Trihalogen-borsulfol wären bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Borjodid zu erwarten, da Trijod-borsulfol gegenüber Jodwasserstoff beständig ist, also eine Umkehrung von Gl. (8) hier nicht zu erwarten ist. Doch wurde von einer Untersuchung dieser Reaktion wegen der schweren Zugänglichkeit von Borjodid abgesehen.

Um somit das Gleichgewicht der Reaktion (8) zwischen Borhalogenid und Schwefelwasserstoff ausreichend rasch und quantitativ nach rechts zu verschieben, muß man bei erhöhter Temperatur mit einem großen Überschuß an Schwefelwasserstoff arbeiten und den gebildeten Halogenwasserstoff mit dem Schwefelwasserstoff-Strom laufend aus dem Gleichgewicht entfernen. Unter diesen Bedingungen werden aber zugleich die Halogen-Atome X des nach Gl. (8) gebildeten Borsulfols [BXS]₃ durch SH-Gruppen ersetzt:



so daß man auf diese Weise gemäß der Gesamtreaktion



zu trimerer Metathioborsäure gelangt^{4,13,14)}. Somit eignet sich die Umsetzung von Borchlorid (Borbromid) mit überschüssigem Schwefelwasserstoff nur zur Darstellung von Metathioborsäure, die aber ihrerseits als Ausgangsmaterial für die Gewinnung anderer Borsulfol-Derivate dienen kann (vgl. Abschnitt 2).

Auch die Reaktion nach Gl. (9) ist eine Gleichgewichtsreaktion, die von beiden Seiten her zum gleichen Gleichgewichtszustand führt¹⁴⁾. So wurden bei 100 h Umsetzung stöchiometrischer Mengen Schwefelwasserstoff und Trihalogen-borsulfol (Molverhältnis 3:1) bzw. Halogenwasserstoff und trimerer Metathioborsäure (Molverhältnis 3:1) in konz. Schwefelkohlenstoff-Lösung bei Raumtemperatur folgende Grenzzusammensetzungen erhalten:

Umsetzung 3 H ₂ S + [BXS] ₃	Umsetzung 3 HX + [B(SH)S] ₃
„BS(SH) _{0,68} Cl _{0,32} “	„BS(SH) _{0,43} Cl _{0,57} “
„BS(SH) _{0,43} Br _{0,57} “	„BS(SH) _{0,43} Br _{0,57} “
„BS(SH) _{0,74} Jo _{0,26} “	„BS(SH) _{0,90} Jo _{0,10} “

Hiernach war das Gleichgewicht der Reaktion (9) im Falle der Chlor- und Brom-Verbindung nach 100 h bereits völlig, im Falle der Jod-Verbindung annähernd erreicht. Es liegt bei der Brom-Verbindung am weitesten auf der rechten Seite, so daß die Einwirkung von überschüssigem Schwefelwasserstoff auf eine siedende Lösung von Borbromid in Schwefelkohlenstoff die beste Methode zur Darstellung von trimerer Metathioborsäure darstellt. Doch wird naturgemäß auch im Falle des Trichlor- und Trijodborsulfols bei genügend langem Einleiten eines Stroms von überschüssigem Schwefelwasserstoff (Entfernung des Halogenwasserstoffs mit dem Schwefelwasserstoff-Strom) quantitativ Metathioborsäure gebildet.

b) Verwendung von Borinen des Typus BRX₂

Verwendet man zur Umsetzung mit Schwefelwasserstoff anstelle der Borhalogenide BX₃ monosubstituierte Borhalogenide BRX₂ mit Schwefelwasserstoffbeständiger B-R-Bindung, so bleibt die Umsetzung auf der Stufe der Gl. (8) stehen, ohne darüber hinaus gemäß Gl. (9) zu Metathioborsäure weiterzuführen:



So lassen sich z. B. Trialkyl- und Triaryl-borsulfole [BRS]₃ (R z. B. = i-C₄H₉ oder C₆H₅) durch Umsetzung von Alkyl- bzw. Aryl-bor-dibromiden mit Schwefelwasserstoff in Schwefelkohlenstoff darstellen^{10,11,14)}, da die B-C-Bindung von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen wird. Allerdings muß wegen der durch die Kohlenwasserstoff-Reste R verringerten Reaktionsfähigkeit der Br-Atome der Schwefelwasserstoff sehr lange Zeit bei Siedetemperatur in die Lösung eingeleitet werden, was in manchen Fällen (z. B. bei R = CH₃ oder n-C₄H₉) zu einem Polymerisationsgrad n > 3 des Alkyl-bor-sulfids [BRS]_n führt.

2. Substitutionsreaktionen am Borsulfol-Ring

Die durch Einleiten von überschüssigem H₂S in eine am Rückflußkühler siedende Lösung von Borbromid in Schwefelkohlenstoff gemäß Gl. (10) leicht darstellbare trimere Metathioborsäure [B(SH)S]₃, vgl. (7), kann als Ausgangsstoff zur Gewinnung weiterer Borsulfol-Derivate dienen, indem man die SH-Gruppen der Verbindung gegen andere Substituenten X austauscht. Für diesen Substituenten-Austausch eignen sich z. B. Bor-Verbindungen BX₃ und Wasserstoff-Verbindungen HX.

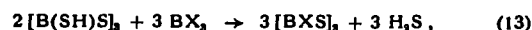
a) Einwirkung von Bor-Verbindungen BX₃ auf Borsulfole

Bei der Einwirkung von Bor-Verbindungen BX₃ (X z. B. = Cl, Br, OCH₃, SC₂H₅, N(CH₃)₂, CH₃) auf trimere Metathioborsäure werden die SH-Gruppen der Metathioborsäure gemäß dem Reaktionsschema



durch Substituenten X ersetzt^{3,5,7,10,12,13,14)}. Die Reaktion verläuft offensichtlich auf dem Wege über eine Additionsverbindung [B(SH)S]₃·BX₃ (intramolekularer Substituenten-Austausch gemäß [B(SH)S]₃·BX₃ → [BXS]₃·B(SH)₃), da im Falle X = NR₂ eine solche Additionsverbindung als Intermediärprodukt der Substitutionsreaktion gefaßt werden kann (vgl. S. 489).

Da bei der Reaktion Gl. (12) 1/3 der angewandten Metathioborsäure wieder zurückerhalten wird (B(SH)₃ → 1/3 [B(SH)S]₃ + H₂S), verläuft die Gesamtreaktion bei Anwendung eines BX₃-Überschusses nach der Gleichung



so daß als Reaktionsprodukt neben Schwefelwasserstoff nur das betreffende Borsulfol-Derivat auftritt. Hierdurch wird die Aufarbeitung der Reaktionsmischung erleichtert.

Grundsätzlich in gleicher Weise lassen sich die Brom-Atome des gemäß Gl. (12) gewinnbaren Tribrom-borsulfols

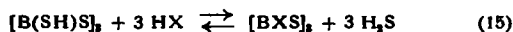
fols $[BBrS]_3$ durch Kochen seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff mit Borinen BX_3 gegen andere Substituenten X (X z. B. = OCH_3 oder $N(CH_3)_2$) austauschen ^{6,7,14}):



Trichlor- und Trijod-borsulfol sind hierfür weniger geeignet, da Trichlor-borsulfol bei erhöhter Temperatur zur Disproportionierung in B_2S_3 und BCl_3 neigt (vergl. S. 486) und Trijod-borsulfol als zweites Reaktionsprodukt das unbeständige Borjodid liefert, dessen Zerfallsprodukte die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts erschweren.

b) Einwirkung von Wasserstoff-Verbindungen HX auf Borsulfole

Wasserstoff-Verbindungen HX vermögen mit trimerer Metathioborsäure gemäß dem Schema



zu reagieren. Für den Fall X = Cl, Br und J wurde diese Gleichgewichtsreaktion auf S. 484 bereits behandelt, Gl. (9). Voraussetzung für die Brauchbarkeit dieser Reaktion als Darstellungsmethode für Borsulfole ist die Beständigkeit des gebildeten Borsulfol-Rings $[BXS]_3$ gegenüber überschüssigem HX, da zur Verschiebung des Gleichgewichtes der Gl. (15) nach rechts die Anwendung von überschüssigem HX erforderlich ist. Im Falle der Halogenwasserstoffe HX ist diese Voraussetzung nur beim Trijod-borsulfol erfüllt, so daß sich von den Trihalogen-borsulfolen nur das Trijod-borsulfol durch Einwirkung von überschüssigem Jodwasserstoff auf siedende Lösungen von Metathioborsäure in Schwefelkohlenstoff gewinnen läßt ^{9,13}), während die analoge Einwirkung von überschüssigem Chlor- und Bromwasserstoff in Umkehrung von Gl. (8) über die Borsulfol-Stufe, Gl. (15), hinaus gemäß



zu Borhalogenid und Schwefelwasserstoff führt ^{13,14}).

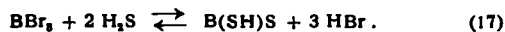
II. Beschreibung der Einzelverbindungen

1. Die Metathioborsäure $[B(SH)S]_3$

Die Metathioborsäure $B(SH)S$ kommt sowohl in einer dimeren wie in einer — beständigeren — trimeren Form vor. Letztere stellt ein Sulfhydryl-Derivat des Borsulfols dar, Formel (7).

a) Dimere Form $[B(SH)S]_2$

Die Darstellung von dimerer Metathioborsäure gelingt in Anlehnung an die Arbeitsvorschrift von A. Stock und O. Poppenberg ⁹) durch Einwirkung von überschüssigem Schwefelwasserstoff auf eine unter Rückfluß mäßig siedende, verdünnte (~ 2 mol.) Lösung von Borbromid in Schwefelkohlenstoff gemäß der Bruttogleichung:



Da die Umsetzung zu einem Gleichgewicht führt (vgl. S. 484), aus dem zur Weiterführung der Reaktion der Bromwasserstoff laufend entfernt werden muß, ist zur quantitativen Umwandlung des Borbromids in Metathioborsäure mehrtägliches Einleiten von Schwefelwasserstoff erforderlich, wobei etwaige Verluste an Lösungsmittel in gewissen Zeitabständen zu ergänzen sind. Die gewonnene Reaktionslösung scheidet beim Einengen und Abkühlen auf -40 °C farblose Kristalle aus, deren Zusammensetzung und Molekulargewicht (in Benzol) nach einmaligem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff einer dimeren Metathioborsäure $[B(SH)S]_2$ entspricht ^{4,13}):

gef.: 14,7 % B; 84,0 % S; 1,3 % H; M = 141,7
ber.: 14,5 % B; 84,2 % S; 1,3 % H; M = 151,9.

Die bei der Umsetzung von Borbromid mit überschüssigem Schwefelwasserstoff gemäß $BBr_3 + 3 HSH \rightarrow B(SH)_3 + 3 HBr$ primär zu erwartende Ortho-thioborsäure $B(SH)_3$ ist also bei der angewandten Darstellungstemperatur (~ 50 °C) nicht beständig, sondern spaltet unter Kondensation zur dimeren Meta-thioborsäure Schwefelwasserstoff ab: $2 B(SH)_3 \rightarrow [B(SH)S]_2 + 2 H_2S$. Der entstandenen dimeren Metathioborsäure $[B(SH)S]_2$ muß dabei die Struktur



zuerteilt werden.

Die Verbindung kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff in Form langer, farbloser, in organischen Lösungsmitteln wie Schwefelkohlenstoff, Benzol, Benzol-Homologen, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff leicht löslicher Nadeln vom Fp 120 °C. Der Schmelzpunkt muß im geschlossenen Röhrchen bestimmt werden, da die Metathioborsäure im Vakuum schon bei Raumtemperatur merklich Schwefelwasserstoff abspaltet und bei ein- bis zweistündigem Erwärmen auf 120 bis 140 °C (Übergang in eine trimere Form; vgl. Abschnitt c) ohne Änderung der äußeren Kristallgestalt quantitativ in polymeres, in organischen Lösungsmitteln unlösliches Bortrisulfid übergeht: $x [B(SH)S]_2 \rightarrow [B_2S_3]_x + x H_2S$. Aus diesem Grunde fällt auch bei der Darstellung nach Gl. (17) stets ein Teil des Borbromids als Borsulfid aus der Schwefelkohlenstoff-Lösung aus.

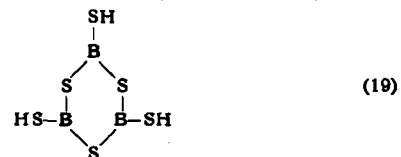
Von Wasser wird die Metathioborsäure äußerst heftig unter Schwefelwasserstoff-Bildung zersetzt: $B(SH)S + 3 HOH \rightarrow B(OH)_3 + 2 H_2S$. Auch Alkohol, Äther und Aceton wirken, mit abnehmender Heftigkeit, zersetzend auf sie ein. Zur Vermeidung einer Zersetzung wird die Metathioborsäure zweckmäßig in gut verschlossenen, trockenen Gefäßen unter einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre aufbewahrt.

b) Trimere Form $[B(SH)S]_3$

Führt man die Umsetzung zwischen Borbromid und überschüssigem Schwefelwasserstoff, Gl. (17), in konzentrierter Schwefelkohlenstoff-Lösung und bei erhöhter Temperatur aus, indem man den Schwefelwasserstoff mehrere Tage lang in die am Rückflußkühler heftig siedende Borbromid-Lösung einleitet, ohne die hierbei durch den Rückflußkühler entweichenden Schwefelkohlenstoff-Anteile zu ergänzen (Steigerung der Wasserbadtemperatur bis auf 100 °C), so scheidet sich die gebildete Metathioborsäure beim Abkühlen der Reaktionslösung auf -40 °C in einer trimeren Form aus, wie die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol) der aus Schwefelkohlenstoff einmal umkristallisierten Substanz zeigt ^{4,13}):

gef.: 14,7 % B; 84,1 % S; M = 218,5
ber.: 14,5 % B; 84,2 % S; M = 227,9.

Der trimeren Substanz muß analog zu Formel (18) die Konstitution

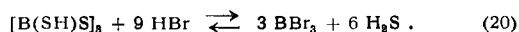


zuerteilt werden, wonach sie ein Borsulfol-Derivat („Trisulfhydryl-borsulfol“) darstellt. (Die Sechsring-Formel der Borsulfole konnte von J. Goubeau (unveröffentlicht) Raman-spektroskopisch bewiesen werden). Entsprechend der höheren Darstellungstemperatur ist hier die Menge des neben Metathioborsäure gebildeten Borsulfids wesentlich größer als im vorher beschriebenen Falle.

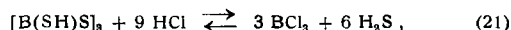
Die trimere Metathioborsäure $[B(SH)S]_3$, Formel (19), besitzt dieselben chemischen Eigenschaften wie die dimere

[B(SH)S]₂, Formel (18). Auch im Habitus der (nadel-förmigen) Kristalle läßt sich kein Unterschied erkennen. Das Verhalten beider Formen gegenüber organischen Lösungsmitteln ist qualitativ dasselbe. Der Schmelzpunkt der trimeren Form, der zur Vermeidung einer Schwefelwasserstoff-Abspaltung wieder im geschlossenen Röhrchen ermittelt werden muß, liegt bei 144 °C, also um 24 °C höher als bei der dimeren Form (Fp 120 °C).

Durch überschüssigen Bromwasserstoff wird der Borsulfol-Ring der trimeren Metathiborsäure in Umkehrung der Bildungsgleichung (17) unter Bildung von Borbromid und Schwefelwasserstoff gespalten ¹⁴⁾:



Noch leichter findet diese Spaltung bei Einwirkung von Chlorwasserstoff statt ^{9,13)}:



während im Falle des Jodwasserstoffs die Umsetzung auch bei Anwendung eines sehr großen HJ-Überschusses bei der Stufe eines Trijod-borsulfols [BJS]₃ haltmacht ^{9,13)}:

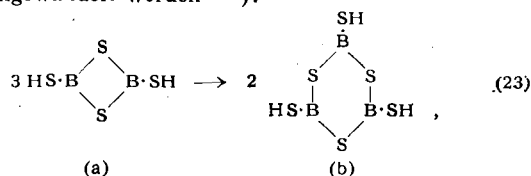


Man kann daher annehmen, daß auch im Falle des Chlor- [Gl. (21)] und Bromwasserstoffs [Gl. (20)] die Reaktion auf dem Wege über ein Trihalogen-borsulfol verläuft, also primär die SH-Gruppen der trimeren Metathiborsäure durch Halogenatome X ersetzt werden und dann erst der Borsulfol-Ring gespalten wird.

In Umkehrung von Gl. (21) ist trimere Metathiborsäure auch durch Einwirkung von überschüssigem Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Borchlorid in Schwefelkohlenstoff darstellbar. Da aber Borchlorid (Kp 12,5 °C) wesentlich flüchtiger als Borbromid (Kp 91,3 °C) ist, muß man in diesem Falle unter Kühlung arbeiten, um die Menge des mit dem eingeleiteten Schwefelwasserstoff-Strom entweichenden Borchlorids herabzusetzen. Doch auch dann sind die Borchlorid-Verluste noch groß. So betrug die Ausbeute an Metathiborsäure nach 40stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine auf -5 °C gekühlte Lösung von Borchlorid in Schwefelkohlenstoff nur 26 %. Es empfiehlt sich daher, zur Darstellung von Metathiborsäure Borbromid zu verwenden, das sich praktisch quantitativ mit Schwefelwasserstoff umsetzt. Noch günstiger wäre wahrscheinlich Borjodid, doch ist dieses wesentlich schwieriger zugänglich als Borbromid.

c) Umwandlung der dimeren in die trimere Form

Die dimere Metathiborsäure kann durch Temperaturerhöhung oder durch mehrmaliges Umkristallisieren aus wenig Schwefelkohlenstoff leicht in trimere Metathiborsäure umgewandelt werden ^{4,13)}:



woraus hervorgeht, daß die trimere Form beständiger als die dimere ist.

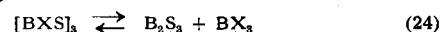
Destilliert man beispielsweise aus einer Lösung von dimerer Metathiborsäure in Schwefelkohlenstoff unter einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre (Zurückdrängung der H₂S-Abspaltung) das Lösungsmittel restlos ab und erwärmt den Rückstand 1/4 h in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre auf einem siedenden Wasserbad, so besitzt die durch Herauslösen mit Schwefelkohlenstoff vom gleichzeitig in beträchtlichen Mengen gebildeten unlöslichen Borsulfid abgetrennte Metathiborsäure in Benzol das Molekulargewicht 225,2, entsprechend einer trimeren Metathiborsäure (ber. 227,9).

Ebenso findet ein Übergang der dimeren in die trimere Form der Metathiborsäure statt, wenn man siedenden Schwefelkohlenstoff mit dimerer Metathiborsäure sättigt, die Metathiborsäure auskristallisieren läßt und die Operation mehrere Male wiederholt (gef.: 14,5 % B; 84,2 % S; 1,3 % H; M = 215,8; ber.: 14,5 % B; 84,2 % S; 1,3 % H; M = 227,9).

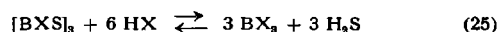
Die größere Beständigkeit der trimeren im Vergleich zur dimeren Form erklärt sich zwanglos aus der im Vergleich zum Vierring (23a) geringeren Spannung des Sechsrings (23b).

2. Halogen-Derivate des Borsulfols

Die Beständigkeit der Trihalogen-borsulfole [BXS]₃ nimmt in der Richtung X = F bis X = J zu. Während das Trijod-borsulfol bei Zimmertemperatur keine erkennbare Neigung zur Disproportionierung in Borsulfid und Borhalogenid gemäß



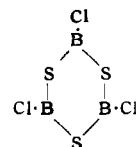
besitzt, liegt das Disproportionierungs-Gleichgewicht im Falle der Fluor-Verbindung ganz auf der rechten Seite, so daß es bis jetzt noch nicht gelungen ist, Trifluor-borsulfol zu isolieren. Auch die Beständigkeit des Borsulfol-Rings gegenüber einer Aufspaltung durch Halogenwasserstoff gemäß



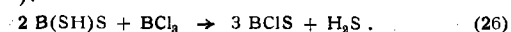
nimmt in der Richtung zur Jod-Verbindung hin (X = J) zu, so daß z. B. Trichlor-borsulfol durch überschüssigen Chlorwasserstoff leicht in Borchlorid und Schwefelwasserstoff übergeführt wird, während Trijod-borsulfol gegenüber Jodwasserstoff indifferent ist.

a) Das Trichlor-borsulfol

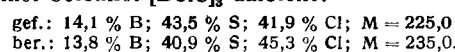
Die Umwandlung der trimeren Metathiborsäure [B(SH)S]₃ (19) in ein Chlor-Derivat [BClS]₃ („Trichlor-



borsulfol“) gelingt in einfacher Weise gemäß Darstellungsmethode I, 2, a (S. 484) durch Chlorierung mit Borchlorid ^{3,13)}:



Man versetzt eine auf 0 °C gekühlte Lösung von trimere Metathiborsäure in Schwefelkohlenstoff unter Stickstoff-Atmosphäre mit überschüssigem Borchlorid von -20 °C (Molverhältnis B(SH)S:BCl₃ = 1:1) und erwärmt die Reaktionslösung 1/4 h unter Stickstoff-Atmosphäre zu mäßigem Sieden. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels und überschüssigen Borchlorids hinterbleibt ein gelbes Öl, das bei der Temperatur des festen Kohlendioxyds zu farblosen, eisblumenartigen Kristallen erstarrt und nach der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol) ein Trichlor-borsulfol [BClS]₃ darstellt:



Wie aus dem zu großen S- und zu kleinen Cl-Wert (B₂S₃-Gehalt der Festsubstanz) sowie aus dem zu niedrigen Molekulargewicht (BCl₃-Gehalt der Benzol-Lösung) hervorgeht, neigt das Trichlor-borsulfol schon bei Raumtemperatur zur Disproportionierung in Borsulfid und Borchlorid, Gl. (24). Löst man die Kristalle in einem organischen Lösungsmittel auf, so hinterbleibt dementsprechend stets ein kleiner unlöslicher Rückstand von B₂S₃. Ein Umkristallisieren der Verbindung aus Schwefelkohlenstoff ist

nicht möglich, da ihre Löslichkeit auch bei tiefer Temperatur zu groß ist. Es ist daher erforderlich, das Lösungsmittel restlos abzdampfen, wobei sich eine merkliche Disproportionierung nach Gl. (24) nicht vermeiden läßt. Die Hydrolyse-Empfindlichkeit ist groß: $\text{BClS} + \text{HOH} \rightarrow \text{B(OH)S} + \text{HCl}$, weshalb das Trichlor-borsulfol an der Luft einen stechenden Geruch besitzt. Beim Aufbewahren nehmen die farblosen Kristalle bald einen gelblichen Farbton an.

Durch überschüssigen Chlorwasserstoff wird der Trichlorborsulfol-Ring gemäß Gl. (25) unter Bildung von Borchlorid und Schwefelwasserstoff aufgespalten^{9,13}). Das Gleichgewicht liegt dabei ganz auf der Seite der Spaltprodukte, so daß es nicht gelingt, in Umkehrung der Spaltungsreaktion durch Umsetzung äquimolekularer Mengen BCl_3 und H_2S (Schwefelkohlenstoff als Reaktionsmedium; geschlossenes System) mehr als wenige Prozente des Borchlorids in Trichlor-borsulfol überzuführen¹⁴) (vgl. S. 484).

Wegen dieser Empfindlichkeit des Trichlor-borsulfols gegenüber Chlorwasserstoff ist es auch nicht möglich, durch Einwirkung überschüssigen Chlorwasserstoffs auf trimere Metathioborsäure in Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur gemäß der Bruttogleichung



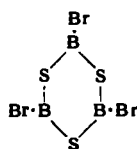
Trichlor-borsulfol zu erhalten, da die Reaktion über Stufe (27) hinaus gemäß der Bruttogleichung



zu Borchlorid und Schwefelwasserstoff weiterführt, entsprechend einer Gesamtreaktion nach Gl. (21). Wendet man andererseits nur die nach Gl. (27) zu berechnende Menge Chlorwasserstoff an [$\text{B(SH)}_3\text{S}:\text{HCl} = 1:1$], so führt die Reaktion (27) — vgl. S. 484 — zu einem auf der linken Seite liegenden, von beiden Seiten her einstellbaren Gleichgewicht (Grenzzusammensetzung „ $\text{BS(SH)}_{0,63}\text{Cl}_{0,37}$ “ bzw. „ $\text{BS(SH)}_{0,63}\text{Cl}_{0,38}$ “).

b) Das Tribrom-borsulfol

Die Darstellung von Tribrom-borsulfol gelingt leicht analog zur Trichlor-borsulfol-Gewinnung, Gl. (26), durch



Bromierung von trimerer Metathioborsäure (19) mit Borbromid in Schwefelkohlenstoff gemäß Darstellungsmethode I, 2, a (S. 484):



Man setzt zu diesem Zweck Metathioborsäure und überschüssiges Borbromid (Molverhältnis $\text{B(SH)}_3\text{S}:\text{BBr}_3 = 1:1$) durch einstündiges Kochen ihrer Schwefelkohlenstoff-Lösung am Rückflußkühler um und destilliert dann auf dem Wasserbad das Lösungsmittel und den Borbromid-Überschuß ab, wobei ein gelbliches Öl zurückbleibt, das beim Abkühlen mit festem Kohlendioxyd zu langen, farblosen, im geschlossenen Rohr bei 132 bis 134 °C schmelzenden Nadeln der Zusammensetzung und Molekulargröße (in Benzol) $[\text{BBrS}]_3$ erstarrt^{9,13}):

gef.: 9,2 % B; 27,2 % S; 63,5 % Br; $M = 352,0$
ber.: 9,0 % B; 26,0 % S; 65,0 % Br; $M = 368,4$.

Auch hier (vgl. S. 486) ergibt sich aus dem etwas zu großen S- und etwas zu kleinen Br-Wert (B_2S_3 -Gehalt der Festsubstanz) sowie aus dem zu niedrigen Molekulargewicht (BBr_3 -Gehalt der Benzol-Lösung), daß das Tribrom-borsulfol wie das Trichlor-borsulfol, wenn auch in geringerem Ausmaß als dieses, zur Disproportionierung in Borsulfid und Borhalogenid gemäß Gl. (24), neigt. Infolge dieser Disproportionierungsneigung bleibt beim Auflösen

von Tribrom-borsulfol in organischen Lösungsmitteln stets eine kleinere Menge eines unlöslichen Rückstands (B_2S_3) zurück, so daß beim Lösen der Verbindung in Schwefelkohlenstoff oder Benzol und Wiederabdampfen des (BBr_3 -haltigen) Lösungsmittels der Brom-Gehalt der Substanz stetig abnimmt (gefunden z. B. 62,5% → 60,2% → 57,3% Br). Die Löslichkeit der Verbindung in Schwefelkohlenstoff ist so groß, daß selbst aus konzentrierten Lösungen beim Abkühlen auf -50 °C kein Tribrom-borsulfol auskristallisiert.

Beim Erhitzen von Tribrom-borsulfol beobachtet man oberhalb von 80 °C rasch zunehmende Zersetzung gemäß Gl. (24). Beim Aufbewahren nehmen die farblosen Kristalle bald einen rosaroten Farbton an. Von Wasser wird die Verbindung rasch hydrolytisch zersetzt: $\text{BBrS} + \text{HOH} \rightarrow \text{B(OH)S} + \text{HBr}$, so daß sie an feuchter Luft stechend riecht. Auch Alkohol, Äther und Aceton wirken, mit abnehmender Heftigkeit, zersetzend auf sie ein. In trockenen und dicht verschlossenen Gefäßen kann die Substanz monatelang unzersetzt aufbewahrt werden.

Durch überschüssigen Bromwasserstoff wird der Tribrom-borsulfol-Ring gemäß Gl. (25) zu Borbromid und Schwefelwasserstoff aufgespalten¹⁴). Die Spaltungstendenz ist dabei nicht so groß wie beim Trichlor-borsulfol, so daß bei 100stündiger Umsetzung äquimolekularer Mengen Borbromid und Schwefelwasserstoff bei Zimmertemperatur (Schwefelkohlenstoff als Reaktionsmedium, geschlossenes System) in Umkehrung der Spaltungsreaktion rund $\frac{1}{4}$ des Borbromids in — Borsulfid-freies (gef.: 26,3 % S und 64,7 % Br; ber.: 26,0 % S und 65,0 % Br) — Tribrom-borsulfol übergeführt wird¹⁴) (vgl. S. 484):



Es gelingt nicht, durch Anwendung eines Schwefelwasserstoff-Überschusses die Tribrom-borsulfol-Bildung zu vervollständigen, da dann (auch bei -15 °C) die Reaktion über diese Stufe hinaus gemäß



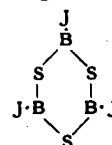
zu Metathioborsäure weiterführt, entsprechend einer Gesamtreaktion nach Gl. (17).

Die Reaktion (31) ist wie die Reaktion (30) umkehrbar und wegen der größeren Bildungstendenz des Tribrom-borsulfols stärker nach der Seite des Halogenborsulfols hin verschoben als im Falle des Trichlor-borsulfols, Gl. (27). So stellt sich bei Anwendung äquimolekularer Mengen BBrS und H_2S bzw. $\text{B(SH)}_3\text{S}$ und HBr das Gleichgewicht bei einer Grenzzusammensetzung „ $\text{BS(SH)}_{0,45}\text{Br}_{0,55}$ “ bzw. „ $\text{BS(SH)}_{0,45}\text{Br}_{0,57}$ “ ein¹⁴) (vgl. S. 484). Die $\text{B(SH)}_3\text{S}$ -Komponente der so entstehenden $\text{BBrS}/\text{B(SH)}_3\text{S}$ -Gemische läßt sich durch Einwirkung von Borbromid gemäß Gl. (29) in BBrS überführen¹⁴), während bei Einwirkung von überschüssigem Bromwasserstoff die Bromierung der Metathioborsäure über die Stufe BBrS hinaus [Umkehrung von Gl. (31)] zu Borbromid und Schwefelwasserstoff führt [Umkehrung von Gl. (30)], entsprechend einer Gesamtreaktion nach Gl. (20).

Zur Umsetzung von Tribrom-borsulfol mit Borsäure-ester bzw. Amin vgl. S. 488 und 490.

c) Das Trijod-borsulfol

Da Borjodid nicht leicht zugänglich ist, wird die Jodierung von trimerer Metathioborsäure zu Trijod-borsulfol in Schwefelkohlenstoff-Lösung zweckmäßig nicht in Analogie



zur Trichlor- und Tribrom-borsulfol-Gewinnung mittels Borjodid, sondern gemäß Methode I, 2, b (S. 485) mittels Jodwasserstoff vorgenommen:



Das Gleichgewicht der Reaktion liegt zwar auf der linken Seite der Reaktionsgleichung (bei Anwendung äquimolekularer Mengen $B(SH)_3$ und HJ bzw. BJS und H_2S in Schwefelkohlenstoff — vgl. S. 484 — wird nach 100 h bei Zimmertemperatur eine Grenzzusammensetzung „ $BS(SH)_{0,86}J_{0,14}$ “ bzw. „ $BS(SH)_{0,74}J_{0,26}$ “ erreicht); doch läßt sich durch eintägiges Einleiten eines großen Überschusses an Jodwasserstoff (Molverhältnis $B(SH)_3:HJ = 1:35$) in eine Lösung von Metathiodorsäure in Schwefelkohlenstoff infolge der dabei gleichzeitigen Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Gleichgewicht die Reaktion (32) quantitativ gestalten. Nach Schütteln der Reaktionslösung mit Quecksilber (Beseitigung geringer Mengen ausgeschiedenen Jods), Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein farbloser, feinkristalliner Rückstand der Zusammensetzung und Molekülgröße (in Benzol) $[BJS]_3$ ^{3,13}):

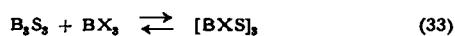
gef.: 6,9 % B; 19,4 % S; 74,6 % J; $M = 492,5$
ber.: 6,4 % B; 18,9 % S; 74,7 % J; $M = 509,7$.

Kühlt man eine konz. Lösung der Substanz in Schwefelkohlenstoff auf $-50^\circ C$ ab, so kristallisiert das Trijod-borsulfid in langen Nadeln vom Fp $122^\circ C$ (Zers. unter Jod-Abscheidung).

Die Tatsache, daß aus Metathiodorsäure und Jodwasserstoff auch bei Anwendung eines sehr großen HJ -Überschusses nur Trijod-borsulfid, Gl. (32), und nicht wie im Falle des Chlor- und Bromwasserstoffs Borhalogenid gebildet wird, zeigt, daß der Borsulfid-Ring des Trijod-borsulfids durch Jodwasserstoff nicht aufgespalten wird. Hierin kommt die im Vergleich zu den entspr. Chlor- und Brom-Verbindungen größere Beständigkeit des Trijod-borsulfids und geringere Bildungstendenz des Borjodids zum Ausdruck. Dies zeigt sich auch in der geringeren Neigung des Trijod-borsulfids zur Disproportionierung in Borsulfid und Borhalogenid, Gl. (24), und in der geringeren Solvolyse-Empfindlichkeit der Substanz (praktisch kein B_2S_3 -Rückstand beim Auflösen in organischen Lösungsmitteln; nur schwaches Rauchen an der Luft). So tritt mit Äther kaum noch eine Reaktion ein, während Alkohol und Wasser zunehmend leichter solvolysieren. Aceton reagiert mit Trijod-borsulfid unter Bildung einer roten Lösung von eigenartigem, unangenehmem Geruch. Beim Stehen nehmen sowohl die Kristalle wie ihre Lösungen in Benzol, Schwefelkohlenstoff und anderen organischen Lösungsmitteln innerhalb weniger Stunden eine rötlich-braune Färbung an, falls sie nicht unter völligem Sauerstoff-Ausschluß aufbewahrt werden. Die B-J-Bindungen der Molekel sind also leicht oxydabel.

d) Versuche zur Darstellung eines Trifluor-borsulfids $[BFS]_3$

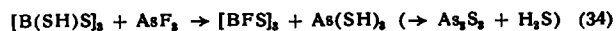
Während Borbromid und Borchlorid mit Metathiodorsäure gemäß dem Komproportionierungs-Schema



unter Bildung von Trihalogen-borsulfiden reagieren, Gl. (26) und (29), setzt sich Borfluorid bei mehrstündigem Einleiten eines BF_3 -Stroms in eine am Rückflußkühler siedende Lösung von Metathiodorsäure in Schwefelkohlenstoff nicht um. Hieraus geht hervor, daß das Gleichgewicht der Reaktion (33) im Falle $X = F$ ganz auf der linken Seite liegt. Dies steht im Einklang damit, daß die Neigung der Trihalogen-borsulfide zur Disproportionierung in Borsulfid und Borhalogenid, Gl. (24), vom Trijod- zum Trichlor-borsulfid hin zunimmt. Bei dreistündigem Erhitzen von fester Metathiodorsäure und Borfluorid (Molverhältnis $B(SH)_3:BF_3 = 2:3$) auf $150^\circ C$ im Druckrohr (18 at. Druck)

wird in geringem Ausmaß eine Fluor-haltige Verbindung gebildet, die zusammen mit der noch unzersetzten Metathiodorsäure durch Herauslösen mit Schwefelkohlenstoff vom gleichzeitig gebildeten unlöslichen Borsulfid abgetrennt werden kann ¹⁴) (gefundene Bruttozusammensetzung: „ $BS(SH)_{0,76}F_{0,24}$ “). Ersetzt man die Metathiodorsäure durch Borsulfid, also ihr Sulfanhydrid, so entsteht auch bei 7stündigem Erhitzen auf $320^\circ C$ (22 at. Druck) keine in organischen Lösungsmitteln lösliche Fluor-haltige Substanz.

Verwendet man zur Fluorierung von Metathiodorsäure statt Borfluorid Arsenfluorid, indem man gemäß der Austauschgleichung

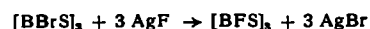


äquimolekulare Mengen $[B(SH)S]_3$ und AsF_3 in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur aufeinander einwirken läßt, so setzt sofort unter As_2S_3 -Ausscheidung eine heftige exotherme Reaktion ein, die aber über die obige Stufe, Gl. (34), hinaus zur Entwicklung von Borfluorid führt ¹⁴):



Statt der erstrebten partiellen Fluorierung eines Mols $[B(SH)S]_3$ durch 1 Mol AsF_3 findet somit völlige Fluorierung durch 3 Mol AsF_3 statt, so daß $\frac{2}{3}$ der angewandten Metathiodorsäure unverändert zurückerhalten werden. Auch hier kommt wieder die große Bildungstendenz des Borfluorids und geringe Bildungstendenz des Trifluor-borsulfids zum Ausdruck.

Ein Versuch, durch Einwirkung von Silberfluorid auf eine benzolische Lösung von Tribrom-borsulfid bei Zimmertemperatur gemäß



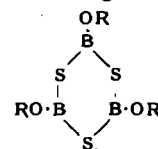
Trifluor-borsulfid zu erhalten, führte ebenfalls nicht zum Erfolg, da sich die beiden Reaktionspartner auch bei 24stündigem Schütteln der Reaktionsmischung nicht miteinander umsetzen.

3. Alkoxy- und Mercapto-Derivate des Borsulfids

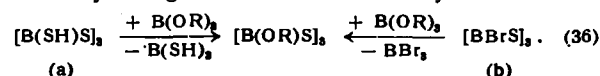
Die im folgenden zu beschreibenden OR- und SR-Derivate des Borsulfids sind disproportionierungs-beständiger als die im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Trihalogen-Borsulfide und dismutieren dementsprechend weniger leicht gemäß $[BXS]_3 \rightarrow B_2S_3 + BX_3$ in Borsulfid und Borin als diese. Noch stabiler ist in dieser Hinsicht das im Abschnitt 4 zu besprechende Tris(dimethyl-amino)-borsulfid $[B(NR_2)S]_3$. Man kann daher wohl annehmen, daß die in der Richtung $F, Cl, Br, J, OR, SR, NR_2$ zunehmende Resonanzstabilisierung (Heranziehung der freien Elektronenpaare der Substituenten X zur Ergänzung der ungesättigten Elektronenschale des Bors) für die abnehmende Disproportionierungsneigung verantwortlich zu machen ist.

a) Das Trimethoxy-borsulfid

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Trimethoxy-borsulfid dient zweckmäßig trimere Metathiodorsäure



re ^{5,13}), Gl. (36a), oder Tribrom-borsulfid ^{6,14}), Gl. (36b), als Methoxylierungsmittel Borsäuremethylester:



Zur Reaktion kocht man eine Lösung von Metathio-borsäure bzw. Tribromborsulfid nach Zugabe eines großen Überschusses an Borsäuremethylester (Molverhältnis SH:OR bzw. Br:OR = 1:10) einen Tag am Rückflußkühler. Beim Eindampfen der Reaktionslösung im Vakuum (zuletzt bei 50 °C) hinterbleibt ein gelbes Öl, das im Hochvakuum oberhalb von 85 °C destilliert und sich in einer auf -70 °C gekühlten Vorlage als weiße, kristalline, bei 27,5 °C schmelzende Substanz der Zusammensetzung und Molekulargröße (in Benzol) $[B(OCH_3)_3S]_3$ ansammelt:

gef.: 14,5 % B; 43,2 % S; 42,3 % OR; M = 216,4
ber.: 14,6 % B; 43,4 % S; 42,0 % OR; M = 221,7.

Bei der Destillation darf die Temperatur nicht zu sehr gesteigert werden, da sonst eine Disproportionierung in Borsulfid und Borsäuremethylester gemäß



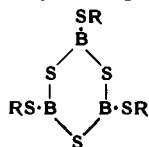
merklich wird. In einem solchen Falle muß man das Destillat einige Zeit im Hochvakuum bei 30 °C belassen, um den mitübergegangenen Borsäureester (das Borsulfid verbleibt im Destillierkolben) abzudestillieren.

Bei Zimmertemperatur besitzt das Trimethoxy-borsulfol $[B(OR)S]_3$ keinerlei Neigung zur Disproportionierung nach Gl. (37), so daß es sich in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Benzol-Homologen, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff ohne unlöslichen B_2S_3 -Rückstand glatt auflöst. Von den Sauerstoff-haltigen Lösungsmitteln Aceton, Äther, Alkohol und Wasser wird die Substanz mit zunehmender Heftigkeit zersetzt. Hier handelt es sich um Lösungsmittel mit freien Elektronenpaaren am Sauerstoff, die sich offensichtlich in die Koordinationslücken der Bor-Atome des Borsulfol-Rings einzulagern vermögen und dadurch die Festigkeit der B-S-Ringbindungen schwächen.

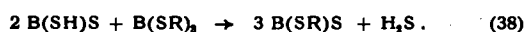
Die widerlich riechenden $[B(OR)S]_3$ -Kristalle schmelzen bei Handwärme leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser wieder zu farblosen, an der Gefäßwand sternchenförmig angeordneten Kristallnadeln erstarrt.

b) Das Tris(äthylmercapto)-borsulfol

Zur Überführung der trimeren Metathio-borsäure $[B(SH)S]_3$ in ihren Äthylester $[B(SR)S]_3$ dient zweck-



mäßig der Triäthylester der Ortho-thio-borsäure ^{12,14}):



Man kocht zu diesem Zweck eine Lösung von Metathio-borsäure und Ortho-thio-borsäure-äthylester [Molverhältnis $B(SH)S:B(SR)_3 = 2:1$] 20 h am Rückflußkühler. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt ein schwerbewegliches, gelbes Rohöl, das nach der Analyse (10 % B, 35 % S, 55 % SR) und dem Molekulargewicht (M = 295) einen durch etwas unumgesetzte Metathio-borsäure verunreinigten trimeren Metathio-borsäure-äthylester $[B(SR)S]_3$ darstellt (ber.: 10,4 % B; 30,8 % S; 58,8 % SR; M = 312,0).

Versucht man das gewonnene Öl durch Destillation im Hochvakuum zu reinigen, was bei einer Heizbadtemperatur von 160 °C möglich ist, so geht die trimere Form in eine dimere Form über, die sich in einer auf -70 °C gekühlten Vorlage als blaßgelbe, zähe, bei der tiefen Temperatur alsbald zu nahezu farblosen Kristallen vom Schmelz-

punkt 4 °C erstarrende Flüssigkeit der Zusammensetzung und Molekülgröße $[B(SC_2H_5)S]_2$ ansammelt:

gef.: 10,6 % B; 30,8 % S; 58,6 % SR; M = 205,5
ber.: 10,4 % B; 30,8 % S; 58,8 % SR; M = 208,0.

Während also im Falle der freien Metathio-borsäure die trimere Form beständiger als die dimere ist und dementsprechend beim Erhitzen aus dieser gemäß Gl. (23) entsteht, liegen die Stabilitätsverhältnisse im Falle des Äthylesters gerade umgekehrt.

Der dimere Metathio-borsäure-äthylester $[B(SR)S]_2$ stellt bei Zimmertemperatur ein klares, blaßgelbes Öl von unangenehmem, aber im Vergleich zum Orthoester $B(SR)_3$ weit weniger intensivem Geruch dar. Seine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff ist groß. Von Aceton Äther, Alkohol und Wasser wird die Substanz mit zunehmender Heftigkeit zersetzt. Bei Raumtemperatur besteht keine Tendenz zur Disproportionierung in Borsulfid und Orthothio-borsäureester; ebenso ist bei der Destillation im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur (vgl. oben) keine Zersetzung in diesem Sinne zu beobachten.

Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, daß beim Versuch einer Darstellung von Metathio-borsäure-äthylester aus Äthylmercaptobordibromid und Schwefelwasserstoff (120 h Einleiten von überschüssigem H_2S in eine siedende Lösung von $B(SR)Br_2$) statt des erwarteten Esters:

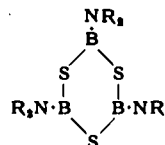


nur seine Disproportionierungsprodukte B_2S_3 und $B(SR)_3$ erhalten wurden. Möglicherweise hängt dies damit zusammen, daß hier der Ester primär in einer monomeren, leichter disproportionierenden Form auftritt, während bei der eingangs angeführten Darstellung aus trimerer Metathio-borsäure bereits ein Bor-Schwefel-Ring vorgebildet ist.

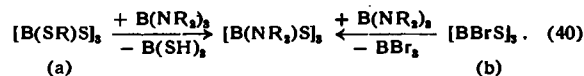
4. Amino-Derivate des Borsulfols

a) Das Tris(dimethylamino)-borsulfol

Die Darstellung von Tris(dimethylamino)-borsulfol geschieht analog zur Gewinnung von Trimethoxy-borsulfol,



Gl. (36), zweckmäßig durch Aminierung von trimerer Metathio-borsäure oder Tribromborsulfid mit Tris(dimethylamino)-borin:



Zur Darstellung von Tris(dimethylamino)-borsulfol aus trimerer Metathio-borsäure, Gl. (40a), kocht man eine Lösung von $[B(SH)S]_3$ in Schwefelkohlenstoff mehrere Stunden am Rückflußkühler mit überschüssigem $B(NR_2)_3$ (Molverhältnis $SH:NR_2 = 1:2$). Beim Einengen der Reaktionslösung und Abkühlen auf 0 °C scheiden sich dann innerhalb einer Stunde reichliche Mengen langer, farbloser, bei 115 °C schmelzender Kristallnadeln aus, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff die Zusammensetzung und Molekulargröße (in Benzol) eines Tris(dimethylamino)-borsulfols $[B(NR_2)S]_3$ besitzen ^{5,14}):

gef.: 13,0 % B; 37,1 % S; 50,4 % NR_2 ; M = 241,3
ber.: 12,5 % B; 36,9 % S; 50,6 % NR_2 ; M = 260,7.

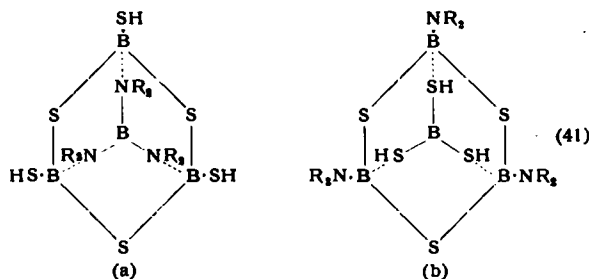
Die Umsetzung verläuft auf dem Wege über eine Additionsverbindung $[B(SH)S]_3 \cdot B(NR_2)_3$, die in exothermer Bildungsreaktion als weißer, unlöslicher Niederschlag aus der Schwefelkohlenstoff-Lösung ausfällt, wenn man bei Zimmertemperatur arbeitet ^{7,14}):

gef.: 12,0 % B; 51,9 % S; 35,0 % NR_2 ; 0,8 % H
ber.: 11,7 % B; 51,9 % S; 35,6 % NR_2 ; 0,8 % H.

Das Addukt ist unbeständig und zerfällt langsam schon bei Zimmertemperatur, rascher beim Erhitzen auf über 80 °C unter Bildung von Borsulfid, Schwefelwasserstoff und Tris(dimethylamino)-borsulfol, das im Stickstoff-Strom bei 120 bis 160 °C absublimiert werden kann und sich dabei in der Vorlage in Form langer, bei 118 °C schmelzender Kristalle der Zusammensetzung $[B(NR_2)_3S]_3$ niederschlägt:

gef.: 12,6 % B; 37,1 % S
ber.: 12,5 % B; 36,9 % S.

Man wird diesem Ergebnis am besten gerecht, wenn man der Additionsverbindung $[B(SH)S]_3 \cdot B(NR_2)_3$ eine Urotropin-Struktur gemäß Formel (41a) zuschreibt und den Zerfall in $[B(NR_2)_3S]_3$ und $B(SH)_3$ ($\rightarrow B_2S_3 + H_2S$) durch einen intramolekularen Substituentenaustausch gemäß



deutet.

Ein der Additionsverbindung $[B(SH)S]_3 \cdot B(NR_2)_3$ (41a) analoges Addukt $[B(SH)S]_3 \cdot Al(NR_2)_3$ fällt bei der Umsetzung von $[B(SH)S]_3$ und $Al(NR_2)_3$ in Benzol bei 5 °C in stark exothermer Bildungsreaktion als farbloser, flockiger Niederschlag aus der Reaktionslösung aus^{8,14}). Die Verbindung zerfällt beim Erhitzen teils wieder rückwärts in die Komponenten $[B(SH)S]_3$ ($\rightarrow B_2S_3 + H_2S$) und $Al(NR_2)_3$, teils (zu mehr als der Hälfte) in $[B(NR_2)_3S]_3$ und $Al(SH)_3$ ($\rightarrow Al_2S_3 + H_2S$), so daß unter Abspaltung von $1\frac{1}{2}$ Mol H_2S Tris(dimethylamino)-borsulfol absublimiert und ein aus Al_2S_3 , $Al(NR_2)_3$ und B_2S_3 bestehender Rückstand hinterbleibt.

Zur Darstellung von Tris(dimethylamino)-borsulfol aus Tribrom-borsulfol, Gl. (40b), versetzt man eine auf 5 °C abgekühlte Lösung von $[BBrS]_3$ in Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem $B(NR_2)_3$ (Molverhältnis Br: $NR_2 = 1:1,5$), wobei sofort unter starker Wärmeentwicklung eine heftige Reaktion unter Bildung von Tris(dimethylamino)-borsulfol und Borbromid (das sich mit dem vorhandenen $B(NR_2)_3$ -Überschuß gemäß $2 BBr_3 + B(NR_2)_3 \rightarrow 3 BBr_3(NR_2)$ komproportioniert) stattfindet^{7,14}). Die Zwischenbildung einer Additionsverbindung $[BBrS]_3 \cdot B(NR_2)_3$ ist in diesem Falle nicht feststellbar, während bei Anwendung von $Al(NR_2)_3$ primär eine feste Additionsverbindung $[BBrS]_3 \cdot Al(NR_2)_3$ ausfällt, die beim Erhitzen zu einem kleinen Teil in $[B(NR_2)_3S]_3$ und $AlBr_3$ gespalten wird^{8,14}).

Das aus eingeeengten Lösungen in Schwefelkohlenstoff bei 0 °C in Form langer, farbloser, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff gut löslicher Nadeln auskristallisierende Tris(dimethylamino)-borsulfol $[B(NR_2)_3S]_3$ gehört zu den stabilsten Borsulfol-Derivaten. Es besitzt bei Zimmertemperatur keine Neigung zur Disproportionierung in B_2S_3 und $B(NR_2)_3$ und ist im Vakuum bei erhöhter Temperatur (oberhalb von 120 °C) unzersetzt destillierbar. Von Äther wird es zum Unterschied von den bisher beschriebenen Borsulfolen nicht angegriffen. Auch die Zersetzung mit Wasser geht nur zögernd vor sich, so daß die zur Analyse erforderliche Hydrolyse bei 60 °C vorgenommen werden muß, damit sie eine ausreichende Geschwindigkeit besitzt. Rascher verläuft die Ringspaltung mit Chlorwasserstoff. Leitet man in eine benzolische Lösung von $[B(NR_2)_3S]_3$ bei Zimmertemperatur

überschüssigen Chlorwasserstoff ein, so entsteht unter lebhafter Schwefelwasserstoff-Entwicklung gemäß



die Borazen-Verbindung BCl_2NR_2 , die teils als Dimerisat $[BCl_2NR_2]_2$ in Lösung bleibt, teils unter Salzbildung mit weiterem Chlorwasserstoff als Chlorhydrat $BCl_2NR_2 \cdot HCl$ aus der benzolischen Lösung ausfällt^{7,14}).

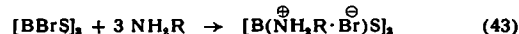
Offensichtlich verläuft die Reaktion auf dem Wege über ein Chlorhydrat $[B(NR_2 \cdot HCl)S]_3$, da bei Einwirkung stöchiometrischer Mengen HBr auf $[B(NR_2)_3S]_3$ in Benzol (Molverhältnis $HBr:NR_2 = 1:1$) ein Hydrobromid $[B(NR_2 \cdot HBr)S]_3$ ausfällt, während im Falle des aggressiveren Chlorwasserstoffs auch bei Anwendung stöchiometrischer Mengen $[B(NR_2)_3S]_3$ und HCl die Spaltung des Borsulfol-Rings nebenher läuft^{7,14}).

b) Das Tris(methylamino)-borsulfol

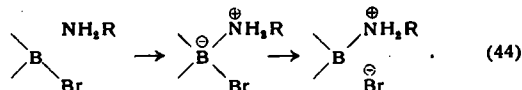
Tropft man zu einer benzolischen Lösung von Tribrom-borsulfol eine benzolische Lösung von Methylamin im Molverhältnis $BBrS:NH_2R = 1:1$ hinzu, so setzt sofort eine lebhafte Reaktion ein, bei welcher ein farbloser, amorpher Niederschlag ausfällt. Bei mehrstündigem Stehenlassen der Reaktionsmischung bei 5 °C nimmt dieser Niederschlag feinkristalline Struktur an, so daß er sich gut filtrieren läßt. Die zweimal mit Benzol gewaschenen und bei 40 °C im Vakuum getrockneten Kristalle besitzen nach der Analyse die Bruttozusammensetzung $BS(NHR) \cdot HBr$ ¹⁴):

gef.: 20,3 % S; 18,9 % NHR; 52,9 % Br
ber.: 20,8 % S; 19,5 % NHR; 52,0 % Br.

Somit spielt sich bei der beschriebenen Umsetzung offensichtlich eine Reaktion



ab, bei welcher sich an die Elektronenlücken der Bor-Atome des Tribromborsulfol-Rings unter ionogener Abspaltung der Brom-Atome Methylamin-Molekeln anlagern:

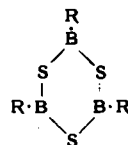


Auf diese Weise entsteht in einer nucleophilen Substitutionsreaktion das Hydrobromid eines Tris(methylamino)-borsulfols $[B(NHR)S]_3$.

Verwendet man zur Umsetzung mit Tribrom-borsulfol einen Überschuß an Methylamin, z. B. ein Molverhältnis $BBrS:NH_2R = 1:2$, so wird nicht das HBr-freie Tris(methylamino)-borsulfol gebildet, sondern der Borsulfol-Ring unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung ammonolysiert.

5. Alkyl- und Aryl-Derivate des Borsulfols

Der Polymerisationsgrad der Alkyl- und Aryl-borsulfide BRS hängt von den Kohlenwasserstoff-Resten R ab. Während z. B. Phenyl- und i-Butyl-borsulfid nur in einer trimeren Form als Triphenyl- und Tris(i-butyl)-borsulfol auftreten, sind beim n-Butyl- und Methyl-borsulfid außer den trimeren auch höherpolymere Formen bekannt.



a) Das Trimethyl-borsulfol $[B(CH_3)_3S]_3$

Methyliert man trimere Metathioborsäure bei Raumtemperatur durch mehrstündiges Einleiten von überschüssigem gasförmigem Bortrimethyl in eine Lösung der Metathioborsäure in Chloroform (Stickstoff-Atmosphäre):



und destilliert gleich nach Beendigung der Schwefelwasserstoff-Entwicklung das Lösungsmittel im Vakuum ab, so hinterbleibt eine farblose, feinkristalline, bei 56 °C schmelzende Substanz der Zusammensetzung und Molekülgröße (in Benzol) $[B(CH_3)_3S]_3$ ^{10,14)}:

gef.: 18,7 % B; 54,9 % S; M = 188,2
ber.: 18,7 % B; 55,4 % S; M = 173,7.

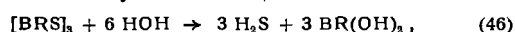
Läßt man die Reaktionslösung vor dem Abdampfen des Lösungsmittels einige Zeit bei Raumtemperatur unter Stickstoff-Atmosphäre stehen, so vergrößert sich das Molekulargewicht. So resultierten nach 1stündigem Stehen bei zwei getrennten Versuchen Molekulargewichte von 228,4 bzw. 232,4, während nach 12- bzw. 14stündigem Stehen Molekulargewichte von 251,0 bzw. 247,8 gefunden wurden (ber. für $[B(CH_3)_3S]_4$: 231,6, für $[B(CH_3)_3S]_5$: 289,5). Setzt man die letztgenannten Reaktionslösungen einige Tage lang der Einwirkung von trockenem Sauerstoff aus, so findet unter Ringverkleinerung Oxydation zu trimerem Trimethoxy-borsulfol $[B(OCH_3)_3S]_3$ statt, das beim Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt:

gef.: 14,4 % B; 43,4 % S; M = 234,1
ber.: 14,6 % B; 43,4 % S; M = 221,7.

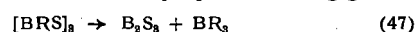
Im trockenen Zustande sind die Methylborsulfide $[B(CH_3)_3S]_n$ gegenüber Sauerstoff wesentlich beständiger.

Wendet man bei der Umsetzung von Metathioborsäure mit Bortrimethyl unzureichende Mengen von Bortrimethyl an, so kristallisieren aus der eingegengten Chloroform-Lösung bei -60 °C schön ausgebildete, farblose, in Benzol und Chloroform leicht, bei tiefen Temperaturen schwerer lösliche Kristallnadeln, deren Zusammensetzung, Molekulargewichte und Schmelzpunkte zwischen den Werten der Verbindungen $[B(SH)_3S]_3$ und $[B(CH_3)_3S]_3$ liegen. Hier dürfte es sich um teilsubstituierte Verbindungen der Zusammensetzung $[B(SH,R)_3S]_3$ handeln.

Das Trimethyl-borsulfol $[B(CH_3)_3S]_3$ stellt eine widerlich riechende, farblose bis schwach gelbliche, kristalline Substanz dar, die von Wasser, Alkohol und Äther heftig zersetzt wird. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Kalilauge entsteht Methylborsäure:

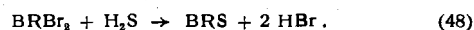


die sich aus der Hydrolyselösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure ausäthern und in Form farbloser Blättchen vom Fp 94 bis 95 °C isolieren läßt. Eine Reinigung des Trimethyl-borsulfols ist nicht möglich, da es sich bei der Hochvakuumdestillation unter Disproportionierung gemäß



in Borsulfid und Bormethyl zersetzt und infolge seiner extrem guten Löslichkeit auch aus eingegengten Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform nicht ausfrieren läßt.

Zu einem hochmolekularen Methylborsulfid $[B(CH_3)_3S]_x$ gelangt man, wenn man in eine Lösung von (monomerem) Methylborsulfid in Schwefelkohlenstoff einige Tage lang zuerst bei Raumtemperatur, dann bei der Siedetemperatur der Lösung Schwefelwasserstoff einleitet¹⁴⁾:



Unter heftiger Bromwasserstoff-Entwicklung erstarrt hierbei der Kolbeninhalt schließlich zu einer steifen Gallerte. Auf einer Glasfritte kann diese Gallerte in einen amorphen, farblosen, nach dem Trocknen schaumgummi-artigen, hochpolymeren Körper der Zusammensetzung $[B(CH_3)_3S]_x$ und ein klares Filtrat getrennt werden, das beim Stehen neue Gallerte ausscheidet und beim Abdampfen des Lösungsmittels einen schuppigen, nach dem Trocknen in Schwefelkohlenstoff nicht mehr löslichen Festkörper der gleichen Zusammensetzung $[B(CH_3)_3S]_x$ hinterläßt. Die bei 220 °C noch nicht schmelzende und gegen Äther und Aceton beständige Verbindung wird von Wasser und Alkohol solvolysiert und verkohlt beim trockenen Erhitzen im Reagenzglas. Sie stellt in Analogie zu den Siliconen $[SiR_2O]_x$ einen Vertreter der Klasse der „Thioborone“ $[BRS]_x$ dar.

Daß bei der Umsetzung von Methylborsulfid mit Schwefelwasserstoff das Methylborsulfid $B(CH_3)_3S$ als hochpolymerer und nicht als trimerer Körper gewonnen wird, ist wahrscheinlich auf die

im Vergleich zur Umsetzung nach Gl. (45) längere Dauer und höhere Temperatur der Reaktion sowie darauf zurückzuführen, daß hier nicht von einem fertigen Borsulfol-Ring, sondern von einer monomeren Bor-Verbindung ausgegangen wird, die primär monomeres, offensichtlich leicht polymerisierendes Methylborsulfid ergibt.

b) Die Tributyl-borsulfole $[B(i-C_4H_9)_3S]_3$ und $[B(n-C_4H_9)_3S]_3$

Leitet man in eine Lösung von i-Butyl-bor-dibromid in Schwefelkohlenstoff einige Tage lang zuerst bei Raumtemperatur, dann nach Abklingen der Bromwasserstoff-Entwicklung bei der Siedetemperatur der Lösung Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich gemäß der Gleichung



Tris(i-butyl)-borsulfol $[B(i-C_4H_9)_3S]_3$, das sich aus der klaren Reaktionslösung durch Abdampfen des Lösungsmittels als schwach gelbliches Rohöl vom Kp 89 bis 94 °C/0,8 mm Hg, bzw. 234 °C/720 mm Hg isolieren läßt¹⁴⁾:

gef.: 12,0 % B; 30,4 % S; M = 283,1
ber.: 10,8 % B; 32,1 % S; M = 299,9.

In der gleichen Weise läßt sich gemäß Gl. (49) aus n-Butyl-bor-dibromid und Schwefelwasserstoff das Tris-(n-butyl)-borsulfol $[B(n-C_4H_9)_3S]_3$ als hellgelbe, bei 116 bis 119 °C/0,8 mm Hg siedende, ölige Flüssigkeit gewinnen¹⁴⁾:

gef.: 11,1 % B; 31,8 % S; M = 283,3
ber.: 10,8 % B; 32,1 % S; M = 299,9.

Doch fällt in diesem Falle gegen Ende der Umsetzung ein Teil des n-Butyl-bor-sulfids $B(n-C_4H_9)_3S$ als farbloser, hochpolymerer, in organischen Lösungsmitteln unlöslicher, von Wasser und Alkohol langsam solvolysierter Niederschlag aus¹⁴⁾:

gef.: 11,1 % B, 31,3 % S; ber.: 10,8 % B, 32,1 % S.

Wie daraus hervorgeht, neigt das Tris(n-butyl)-borsulfol stärker zur Molekelvergrößerung als das Tris(i-butyl)-borsulfol. Beide Tributyl-borsulfole stellen übelriechende, in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform leicht lösliche, im Vakuum unzersetzt destillierbare, schwach gelbliche Öle dar, die von Wasser, Alkohol und Äther zersetzt werden und keine Neigung zur Disproportionierung in Borsulfid und Borbutyl zeigen.

c) Das Triphenyl-borsulfol $[B(C_6H_5)_3S]_3$

Während Trimethyl-borsulfol durch Methylierung von trimerer Metathioborsäure mit Bormethyl gemäß Gl. (45) gewonnen werden kann, ist eine analoge Darstellung von Triphenyl-borsulfol nicht möglich, da benzolische Lösungen von Metathioborsäure auch bei mehrstündigem Kochen mit Bortriphenyl nicht reagieren.

Dagegen läßt sich die gesuchte Verbindung leicht durch mehrtägiges Einleiten von überschüssigem Schwefelwasserstoff in eine benzolische Lösung von Phenylborsulfid — zuerst bei Raumtemperatur, dann in der Siedehitze — gemäß



gewinnen. Bei längerem Kühlen der Reaktionslösung auf 5 °C scheidet sich die Substanz in Form farbloser Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 232 bis 233 °C unter beginnender Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung und Molekülgröße (in Benzol) eines Triphenyl-borsulfols $[B(C_6H_5)_3S]_3$ besitzen^{11,14)}:

gef.: 9,1 % B; 27,5 % S; 63,5 % C₆H₅; M = 338,1
ber.: 9,0 % B; 26,8 % S; 64,2 % C₆H₅; M = 359,8.

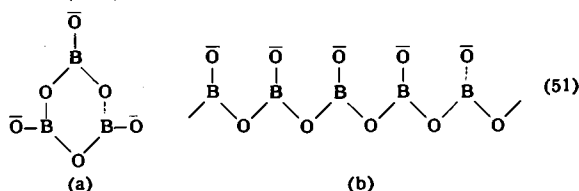
Die Bildung einer hochmolekularen Form, wie im Falle des Trimethyl- und Tris(n-butyl)-borsulfols wird in diesem Falle nicht beobachtet.

Das Triphenyl-borsulfol ist das beständigste aller bisher bekannt gewordenen Borsulfol-Derivate und besitzt auch bei starkem Erhitzen keine Neigung zur Disproportionierung in Borsulfid und Borphenyl, was man wohl auf

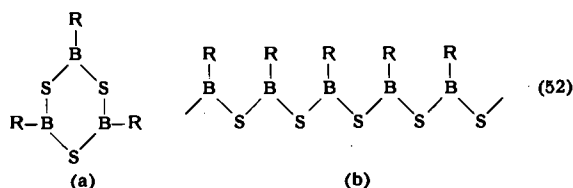
eine Resonanzstabilisierung der Molekel durch die Bor-gebundenen Phenyl-Reste zurückführen kann. Der Geruch der Verbindung erinnert etwas an den des Bortriphenyls, ist aber weniger intensiv und mit etwas H_2S -Geruch vermischt. Von Wasser wird das Triphenyl-borsulfol in der Kälte langsam, rascher in der Wärme oder bei Verwendung von 2-norm. Lauge hydrolysiert. In Benzol und Schwefelkohlenstoff ist die Substanz in der Kälte nur mäßig gut, beim Siedepunkt dagegen sehr gut löslich, so daß man Triphenyl-borsulfol aus diesen Lösungsmitteln gut umkristallisieren kann. In Äther ist die Verbindung nahezu unlöslich. Kurzzeitige Einwirkung der Atmosphäre verändert die Substanz nicht.

C. Versuche zur Darstellung des Borsulfol-Grundkörpers $[\text{BHS}]_3$

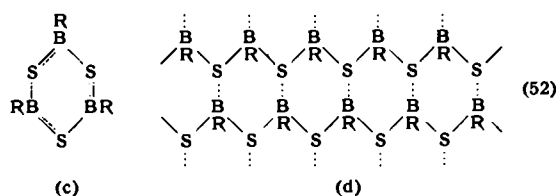
Während den Alkali-metaboraten $\text{Me}^{\text{I}}\text{BO}_2$ die ringförmige Boroxol-Struktur (51a) zukommt, besitzen die Erdalkali-metaborate $\text{Me}^{\text{II}}(\text{BO}_2)_2$ die kettenförmige „Pyroxen“-Struktur (51b):



Beide Arten von Bor-Gerüsten kommen auch bei den Bor-Schwefel-Verbindungen vor, wie aus der Existenz sowohl einer trimeren (52a) wie einer hochpolymeren Form (52b) des Methylbor-sulfids $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{S}$ hervorgeht (vgl. S. 490):

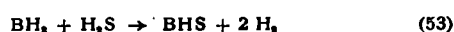


Die freien Elektronenpaare der Schwefelatome und die Elektronenlücken der Boratome (52a, b) ermöglichen Resonanzbindungen, die folgende mesomere Strukturen ergeben können:



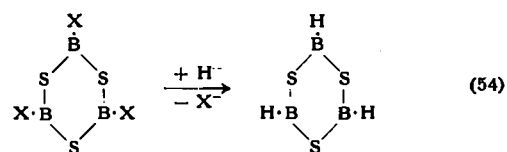
Welche der beiden Formen (52) im Einzelfall die begünstigtere ist, hängt u. a. vom Platzbedarf des Substituenten R ab. So ist in der Reihe der Alkyl- und Aryl-Verbindungen bei großem R [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ oder $\text{C}(\text{CH}_3)_3$] die Borsulfol-Struktur (52a), bei kleinem R [$\text{R} = \text{CH}_3$ oder CH_2R] die Ketten-Struktur (52b) bevorzugt. Es lag daher nahe, zu vermuten, daß beim Übergang vom Trimethylborsulfol $[\text{BRS}]_3$ zum Borsulfol-Grundkörper $[\text{BHS}]_3$ die Neigung zum Übergang in höherpolymere Formen noch ausgeprägter sein werde. Dies bestätigte sich auch, so daß bis jetzt die Verbindung BHS noch nicht als Borsulfol $[\text{BHS}]_3$, sondern nur als höherpolymerer Körper $[\text{BHS}]_n$ gewonnen werden konnte.

Wie A. B. Burg und R. J. Wagner¹⁶⁾ 1954 berichteten, schied sich bei 137tägiger Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Borwasserstoff bei Raumtemperatur gemäß der Reaktionsgleichung



eine polymere Verbindung der Bruttozusammensetzung $\text{BH}_{0,90}\text{S}_{1,12}$ als farbloser, durchscheinender Film an der Innenwand des Reaktionsgefäßes ab.

Unsere eigenen Versuche zielten darauf ab, den in Form eines Derivats $[\text{BXS}]_3$ vorgebildeten Borsulfol-Ring in der Weise schonend zu hydrieren, daß nur die Substituenten X durch H-Atome ersetzt wurden:



Als Ausgangsverbindungen dienten dabei trimere Metathioborsäure ($\text{X} = \text{SH}$) und Tribrom-borsulfol ($\text{X} = \text{Br}$).

Rührt man eine benzolische Lösung von trimerer Metathioborsäure mehrere Tage bei Raumtemperatur mit pulverisiertem, überschüssigem Lithiumboranat, so entstehen teilsubstituierte Verbindungen $\text{BS}(\text{SH})_{1-x}\text{H}_x$, die bei zwei in gleicher Weise durchgeführten, getrennten Versuchen die Zusammensetzung $\text{BS}(\text{SH})_{0,22}\text{H}_{0,78}$ besaßen, bei 90 °C bzw. 86 °C schmolzen und in Benzol ein Molekulargewicht von 255,6 bzw. 251,6 aufwiesen (ber. für $[\text{BS}(\text{SH})_{0,22}\text{H}_{0,78}]_3$: 254,8). Mit der Substitution von SH-Gruppen geht demnach eine Molekelvergrößerung einher. Verwendet man zur Hydrierung der Metathioborsäure anstelle von Lithiumboranat das hydrierungskraftigere Lithiumalanat, so wird der Borsulfol-Ring der Metathioborsäure unter Diboran-Entwicklung aufgespalten. Diese Spaltung tritt auch bei Anwendung einer unzureichenden Menge Lithiumalanat ein, wobei eine entsprechende Menge Metathioborsäure unangegriffen zurückbleibt. Diboran reagiert nicht mit Metathioborsäure.

Analog führt auch die Hydrierung von Tribrom-borsulfol mit Lithiumhydrid, Lithiumalanat oder Diboran in benzolischer Lösung nicht zum Ziel. Bei Anwendung von Lithiumhydrid als Hydrierungsmittel tritt selbst bei mehrstündigem Erhitzen der Reaktionsmischung am Rückflußkühler keinerlei Reaktion zwischen den Reaktionspartnern ein, während Lithiumalanat den Borsulfol-Ring wie oben unter Diboran-Entwicklung aufsprengt. Beim Einleiten von Diboran in eine benzolische Lösung von Tribrom-borsulfol scheidet sich nach einiger Zeit ein gallertiger Niederschlag aus, dessen Menge sich beim Stehen über Nacht erheblich vermehrt, so daß der ganze Kolbeninhalt puddingartig erstarrt. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Benzol und Trocknen im Stickstoff-Strom hinterbleibt ein farbloses, übelriechendes Pulver der Zusammensetzung $[\text{BBrS}]_3 \cdot \text{BH}_3$, das sich in organischen Lösungsmitteln nicht löst, von Wasser nur sehr langsam, von verd. Salzsäure rasch unter Bildung von H_2 , H_2S und HBr hydrolysiert wird und sich beim trockenen Erhitzen oberhalb von 80 °C unter Abscheidung einer Brom- und Wasserstoff-haltigen Flüssigkeit zu zersetzen beginnt. Wahrscheinlich kommt diese Additionsverbindung $[\text{BBrS}]_3 \cdot \text{BH}_3$ in Analogie zu Formel (41) durch Urotropin-artige Einlagerung einer BH_3 -Molekel in den Borsulfol-Ring des Tribrom-borsulfols zustande.

Für diese Arbeit standen uns Mittel des Verbandes der Chemischen Industrie (Präsident Dr. W. A. Menne) und der Duisburger Kupferhütte (Direktor Dr. Dr. h. c. E. Kuss) zur Verfügung. Wir danken auch an dieser Stelle herzlich für die so bereitwillig gewährte Unterstützung.

- ¹⁾ A. Stock u. M. Blix, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3039 [1901].
- ²⁾ A. Stock u. O. Poppenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 399 [1901].
- ³⁾ E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines ‚Borsulfols‘ $B_3H_3S_3$. I: Zur Kenntnis trimerer Halogenborsulfide $[BXS]_3$ “. Z. Naturforsch. 8b, 529 [1953].
- ⁴⁾ E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines ‚Borsulfols‘ $B_3H_3S_3$. II: Zur Kenntnis einer trimeren Metathloborsäure $[B(SH)S]_3$ “. Ebenda 8b, 530 [1953].
- ⁵⁾ E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines ‚Borsulfols‘ $B_3H_3S_3$. III: Zur Kenntnis eines Trimethoxy-borsulfols $[B(OR)S]_3$ und Tri-dimethylamino-borsulfols $[B(NR_3)S]_3$ “. Ebenda 8b, 689 [1953].
- ⁶⁾ E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines ‚Borsulfols‘ $B_3H_3S_3$. IV: Zur Kenntnis des Trimethoxy-borsulfols $[B(OR)S]_3$ “. Ebenda 10b, 108 [1955].
- ⁷⁾ E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines ‚Borsulfols‘ $B_3H_3S_3$. V: Zur Kenntnis des Tris(dimethylamino)-borsulfols $[B(NR_3)S]_3$ “. Ebenda 10b, 109 [1955].

- ⁸⁾ E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines ‚Borsulfols‘ $B_3H_3S_3$. VI: Zur Kenntnis des Tris(dimethylamino)-borsulfols $[B(NR_3)S]_3$ “. Ebenda 10b, 111 [1955].
- ⁹⁾ E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines ‚Borsulfols‘ $B_3H_3S_3$. VII: Zur Kenntnis eines Trijod-borsulfols $[BJS]_3$ “. Ebenda 10b, 112 [1955].
- ¹⁰⁾ E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines ‚Borsulfols‘ $B_3H_3S_3$. VIII: Zur Kenntnis eines Trimethyl-borsulfols $[BRS]_3$ “. Ebenda 10b, 112 [1955].
- ¹¹⁾ E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines ‚Borsulfols‘ $B_3H_3S_3$. IX: Zur Kenntnis eines Triphenyl-borsulfols $[BPhS]_3$ “. Ebenda 10b, 113 [1955].
- ¹²⁾ E. Wiberg u. W. Sturm, „Über Derivate eines ‚Borsulfols‘ $B_3H_3S_3$. X: Zur Kenntnis eines dimeren und trimeren Metathloborsäure-äthylesters $BS(SC_2H_5)_2$ “. Ebenda 10b, 114 [1955].
- ¹³⁾ W. Sturm, „Über Derivate eines Borsulfols“, Diplomarbeit, München 1955.
- ¹⁴⁾ W. Sturm, „Zur Kenntnis des Borsulfols $[BHS]_3$ und seiner Derivate“, Dissert., München 1955.
- ¹⁵⁾ A. B. Burg u. R. I. Wagner, J. Amer. chem. Soc. 76, 3307 [1954].
Eingeg. am 12. Juli 1955 [A 666]

Die Chemie der anorganischen Acylnitrate (ein Problem des Nitrylchlorids) und Acylperchlorate (ein Problem des Dichlorhexoxyds)

Von Prof. Dr. MARTIN SCHMEISSER*)

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Ausgehend von systematischen Studien des Nitrylchlorids NO_2Cl wurde in der Reaktion von Na_2O_3 mit Säureanhydriden bzw. Säurechloriden ein allgemeingültiges Verfahren zur Darstellung von Acylnitraten erkannt und damit die z. Tl. flüchtigen Verbindungen $CrO_2(NO_2)_2$, $VO(NO_3)_3$, $MoO_2(NO_3)_2$, $WO_2(NO_3)_2$, $SbO(NO_3)_3$, $Ti(NO_3)_4$ und $Sn(NO_3)_4$ hergestellt. Die Reaktionen der Acylnitrate wurden studiert und das Ergebnis zu Aussagen über die Synthesemöglichkeit der Acylnitrate einerseits und über die Chemie des Nitrylchlorids andererseits verwertet. — Während Cl_2O_7 mit Säureanhydriden bzw. Säurechloriden nicht zu Acylperchloraten umgesetzt werden konnte, konnten durch Einwirkung von Dichlorhexoxyd Cl_2O_6 auf die genannten Stoffklassen die ebenfalls z. Tl. flüchtigen Perchlorate $CrO_2(ClO_4)_2$, $VO(ClO_4)_3$, VO_2ClO_4 , $SnCl_2(ClO_4)_2$, $Sn(ClO_4)_4 \cdot 2Cl_2O_6$ ($= [ClO_2]_2[Sn(ClO_4)_4]$) erhalten werden. Die Bildungsreaktionen der Acylperchlorate bestätigten zusammen mit weiteren Umsetzungen des Cl_2O_6 dessen mögliche Reaktionsform „Chlorylperchlorat“ $ClO_2^+ClO_4^-$. — Eine weitere Reaktion zur Darstellung von Acylperchloraten war in der Umsetzung von Säurechloriden mit Silberperchlorat in organischen Lösungsmitteln gegeben (Darstellung von CH_3COCIO_4 , $C_6H_5COCIO_4$, $Si(ClO_4)_4 \cdot 2CH_3CN$). — Die gewonnenen Erkenntnisse konnten zu vergleichenden Betrachtungen über die Oxyde sowie über die Säurechloride des Stickstoffs und des Chlors herangezogen werden.

Nitrylchlorid NO_2Cl und Dichlorhexoxyd Cl_2O_6 scheinen zunächst nicht viel Verbindendes aufzuweisen, das ihre gemeinsame Nennung rechtfertigen würde. Erst im Verlaufe unserer Experimentalarbeiten entdeckten wir die in der Analogie von Acylnitraten und -perchloraten bestehenden Zusammenhänge. Diese erlaubten es schließlich, die Darstellung von Nitrylchlorid, von Acylnitraten und Acylperchloraten unter verallgemeinernden Gesichtspunkten zu betrachten und die Oxyde des Stickstoffs und Chlors, sowie die Säurehalogenide der Stickstoff- und Chlorsäuren in die vergleichenden Betrachtungen einzubeziehen.

I. Acylnitrate

a) Zur Chemie des Nitrylchlorids NO_2Cl

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen bildete das Nitrylchlorid: In Arbeiten, die R. Schwarz¹⁾ mit dem Verfasser während des zweiten Weltkriegs in Königsberg ausgeführt hatte, sollte die Darstellung einer Peroxysal-

petersäure, für die D'Ans und Friederich²⁾ auf Grund der Umsetzung von N_2O_5 mit wasserfreiem Wasserstoffperoxyd die Formel HNO_4 angenommen hatten, in Substanz — d. h. frei von Nebenprodukten — durch Perhydrolyse des Nitrylchlorids versucht werden. Diese Reaktion verlief allerdings ebensowenig planmäßig, wie die anschließende Ammonolyse und alkalische Hydrolyse. Aus der Gegenüberstellung von erwartetem und tatsächlichem Reaktionsverlauf

erwartet:	$NO_2Cl + H_2O_2 \rightarrow HNO_4 + HCl$
tatsächlich:	$2 NO_2Cl + H_2O_2 \rightarrow 2 HNO_3 + Cl_2$
erwartet:	$NO_2Cl + 2 NH_3 \rightarrow NO_2NH_2 + NH_4Cl$
tatsächlich:	$NO_2Cl + 2 NH_3 \rightarrow NH_4NO_2 + NH_4Cl$
erwartet:	$NO_2Cl + 2 NaOH \rightarrow NaNO_2 + NaCl + H_2O$
tatsächlich:	$NO_2Cl + 2 NaOH \rightarrow NaNO_2 + NaClO + H_2O$

wurde seinerzeit der Schluß gezogen³⁾, daß dem Nitrylchlorid wegen des sich offenbarenden elektropositiven Charakters des Chlors die Reaktionsform eines Nitrosylhypochlorits — $NOCIO$ — zuerkannt werden müsse.

Dieser Annahme wurde von Seel und Nógrádi⁴⁾ sowie von Batey und Sisler⁵⁾ widersprochen. Seel stützte seine Ablehnung auf das Ausbleiben der von ihm zum Nachweis

*) Über Acylnitrate und -perchlorate II. Mitteilung. Über die experimentellen Einzelheiten dieser Zusammenfassung aus den Diplom- und Dr.-Arbeiten von D. Lützow und L. Maier (München 1953, bzw. 1955) wird an anderer Stelle berichtet werden. Erweiterte Fassung eines im Ortsverband Nordbayern der Gesellschaft Deutscher Chemiker und der Chemischen Gesellschaft Erlangen am 23. Juni 1955 gehaltenen Vortrags.
1. Mitteilung: M. Schmeißer u. D. Lützow, diese Ztschr. 66, 230 [1954].

¹⁾ R. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. 256, 3 [1948].

²⁾ J. D'Ans u. W. Friederich, ebenda 73, 325 [1911].

³⁾ M. Schmeißer, ebenda 255, 33 [1947].

⁴⁾ F. Seel u. J. Nógrádi, ebenda 269, 188 [1952].

⁵⁾ H. H. Batey u. H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. 74, 3408 [1952].